

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—92812

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 61 K 7/13  
D 06 M 15/52

識別記号

庁内整理番号  
7432—4C  
7107—4L

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月27日  
発明の数 6  
審査請求 未請求

(全25頁)

⑭ 両性ポリマー—陽イオン性ポリマー系ケラチン  
繊維処理用組成物

⑮ 特 願 昭55—167341

⑯ 出 願 昭55(1980)11月27日

優先権主張 ⑰ 1979年11月28日 ⑱ フランス  
(FR) ⑲ 7929318

⑳ 発 明 者 ジャン・フランソワ・グロリエール  
フランス国パリ・ブルバール  
・モルラン16ビス

㉑ 発 明 者 クレール・フィクエ  
フランス国パリ・リュ・メルカ  
ディエール9

㉒ 発 明 者 シヤンタル・フルカディエール  
フランス国パリ・リュ・ラカナ  
ル15

㉓ 発 明 者 クロード・ドウビフ  
フランス国ベルサイユ・ギユア  
ンクール・アレドウ・コメルス  
1

㉔ 出 願 人 ロレアル  
フランス国パリ・リュ・ロワイ  
ヤル14

㉕ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名  
最終頁に続く

## 明細書の浄書(内容に変更なし)

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

両性ポリマー—陽イオン性ポリマー系ケラチン  
繊維処理用組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) ケラチン繊維、特に毛髪処理用組成物において、ケラチン繊維上にポリマーを適用できる適切な媒体中に、

イ) ポリマー鎖中に統計的に分割されたA部とB部とを含む少なくとも1種の両性ポリマー(A部は少なくとも1つの塩基性窒素を含有するモノマーから得られた部分を示し、B部は1つ、または複数箇のカルボキシル基、またはスルホン基を含む酸性モノマーから得られた部分を示すか、またはA部、B部はカルボキシペタインの両性イオン性モノマーから得られた基を示してもよく、A部とB部は同じく第2級、第3級、または第4級アミン基を含む陽イオン性ポリマー鎖を示してもよく、この場合、少なくとも1つのアミン基は炭化水素基を介して結合したカルボキシル基またはスルホン

基を有し、またはA部とB部はアルファ・エチレン部、ベータジカルボキシル部を有するポリマー鎖の一部を成し、そのカルボキシル基の1つが1つ、または複数箇の第1級、または第2級アミン基と反応したものである)と、

ロ) ポリマー鎖中に、またはポリマー鎖に結合してアミン基、またはアンモニウム基を含むポリアミン型は、または第4級ポリアンモニウム型の少なくとも1つの陽イオン性ポリマーとを含有する組成物。

(2) 両性ポリマーが、

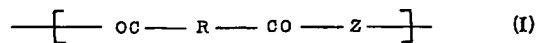
1) 好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アルファクロルアクリル酸から選ばれたカルボキシル基を有するビニル化合物から得られたモノマーと、好ましくはメタアクリル酸、またはアクリル酸ジアルキルアミノアルキル、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド、およびアクリルアミドから選ばれた少なくとも1つの塩基性窒素原子を含む置換ビニル化合物から得られた塩基性モノマーとの共重合生成ポリマー、

2) イ) 窒素位置でアルキル基置換アクリルアミド、またはメタアクリルアミドから選ばれた少なくとも1つのモノマーと、

ロ) 1つ、または複数箇の反応性カルボキシル基を含有する少なくとも1つの酸性モノマーと、

ハ) アクリル酸、およびメタアクリル酸の第1級、第2級、第3級、および第4級アミン置換エステル、およびジメチルアミノエチルメタクリレートの硫酸ジメチル、またはジエチルによる4級化生成物の如き少なくとも1種の塩基性モノマーとから得られた部分を含むポリマー、

3) 下記の一様式：



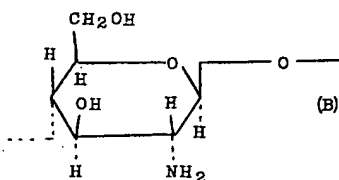
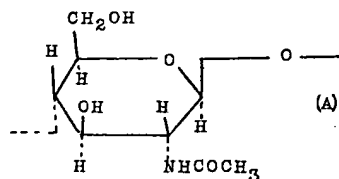
のポリアミドから得られた部分、または完全架橋アルキル化ポリアミノアミド、

(式中、Rは飽和ジカルボン酸、モノ脂肪酸、またはエチレン性二重結合ジカルボン酸、炭素数が1～6の低級アルコールと前記酸とのエステルから得られた2価の基、または前記の任意の酸とビ

3

示し、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は水素、メチル、エチル、またはプロピルを示し、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>は水素原子、またはR<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>中の炭素原子の総和が10を越えないようなアルキル基を示す)、

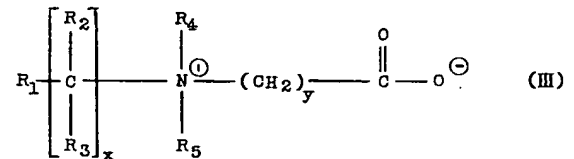
5) 下記の様式：



5

ス第1級アミン、またはビス第2級アミンとの附加で得られた基を示し、Zはビス第1級、モノ、またはビス第2級ポリアルキレンポリアミン基を示す)、このポリアミドはエピハロヒドリン、ジエポキシ化物、ジ無水化物、ビス不飽和誘導体から選ばれた架橋剤をポリアミノアミドのアミン基当り0.025～0.35モル用いて附加して架橋し、アクリル酸、クロル酢酸、またはアルカン・スルトン、またはこれらの塩を作用させてアルキル化されている、

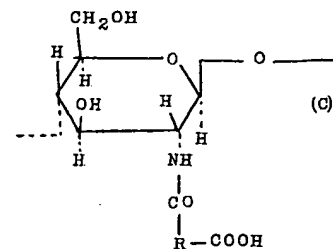
4) 下記の式：



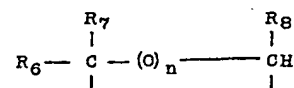
の両性イオン性部を有するポリマー、

(式中、R<sub>1</sub>はアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、またはメタクリルアミド基の如き重合性不飽和基を示し、xとyは1～3の整数を

4



に対応するモノマー部を有するキトサンから得られたポリマー〔ポリマー中、(A)は0～30%の割合で存在し、(B)は5～50%の割合で存在し、(C)は30～90%の割合で存在し、式(C)中、Rは下記の様式：

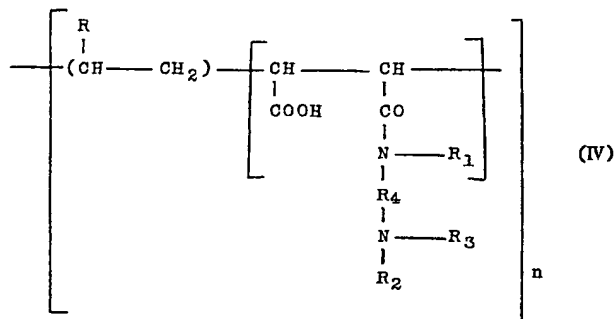


(式中、nが0のときはR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は同一、または異なり、それぞれ水素原子、メチル、ヒドロキシル、アセトキシ、またはアミノ残基、モノアルキルアミン残基、またはジアルキルアミン残基であり、場合により1つ、または複数箇の窒素原

6

子で分断され、および／もしくは、場合により1つ、または複数箇のアミン、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ、スルホン、アルキル基がアミノ酸残基を有するアルキルチオ残基((この場合、 $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  の少くとも1つの基は水素原子である))の基で置換されており、また  $n$  が1であるときは  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  がそれぞれ水素である))、およびこれらの化合物と塩基、または酸とから生成された塩、

6) 下記的一般式(IV)：



7

このほかに酸素原子、窒素原子、硫黄原子、1〜3個の芳香族環、および／もしくは複素環を有することができ、前記酸素原子、窒素原子、および硫黄原子はエーテル、チオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アルキルアミン、アルケニルアミンの基、ヒドロキシル、ベンジルアミン、酸化アミン、第4級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステル、および／もしくはウレタンの基の型で存在する)、

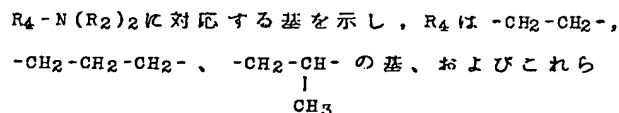
ロ) 式  $A-Z-A-Z$ (V) のポリマー(式中、 $A$  は下記の基



を示し、 $Z$  は  $B$  または  $B'$ 、少くとも1つは  $B'$  であり、 $B$  は前記の意味を有し、 $B'$  はヒドロキシル基で置換され、または置換されていない主鎖中に炭素数が7までで、1つ、または複数箇の窒素原子を有する直鎖、または分岐2価アルキレン基であり、窒素原子は場合により酸素原子で分断されていて、必ず1つ、または複数箇のヒドロキシル、

に対応するポリマー、

(式中、 $R$  は水素原子、 $\text{CH}_3\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 、フェニル基を示し、 $R_1$  は水素、またはメチル、エチルの如き低級アルキル基を示し、 $R_2$  は水素、またはメチル、エチルの如き低級アルキル基、 $R_3$  はメチル、エチルの如き低級アルキル基、または式



の基よりも高級で、炭素数が6までの同族体である))、

7) イ) 式  $-A-Z-A-Z$  を少くとも1部含む化合物にクロル酢酸、またはクロル酢酸ナトリウムを作用させて得たポリマー、(式中、 $A$  は



を示し、 $Z$  は記号  $B$ 、または  $B'$  を示し、 $B$ 、または  $B'$  は同一、または異なり、ヒドロキシル基で置換され、または置換されていない主鎖中に炭素数が7までの直鎖、または分岐アルキレン基を示し、

8

および／もしくはカルボキシル機能を有する)、およびクロル酢酸、またはクロル酢酸ナトリウムとポリマー(V)との反応で得られた第4級アンモニウム塩から選ばれたことを特徴とする前記第(1)項に記載の組成物。

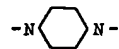
(3) 陽イオン性ポリマーが、

1) アミノアルコールのアクリル酸、またはメタクリル酸ビニルピロリドンの第4級化した、またしないコポリマー、

2) 第4級アンモニウム基を有するセルローズ・エーテル誘導体、

3) 第4級化グアール・ゴム誘導体、

4) 式  $-A-Z-A-Z-$  (VI) のポリマー(式中、 $A$  は2箇のアミン機能を有する基、好ましくは式



であり、 $Z$  は記号  $B$ 、または  $B'$  を示し、 $B$  と  $B'$  は同一、または異なり、ヒドロキシル基で置換され、または置換されておらず、このほかに酸素原子、窒素原子、硫黄原子、1〜3箇の芳香族環、およ

び／もしくは複素環を有する線状、または分岐アルキレン基を示す)、式  $-A-Z_1-A-Z_1-$  (VII) のポリマー(式中、Aは前記と同じ意味であり、 $Z_1$ は記号  $B_1$ 、または  $B'_1$  を示し、少くとも1つは  $B'_1$  を表はし、 $B_1$  は線状、または分岐アルキレン、またはヒドロキシルアルキレン基であり、 $B'_1$  は1つ、または複数箇のヒドロキシル基で置換され、または置換されておらず、1つ、または複数箇の窒素原子で分断された線状、または分岐アルキレン基であり、窒素原子は場合により酸素原子で分断され、場合により1つ、または複数箇のヒドロキシル機能を有するアルキル基で置換されている)、およびハロゲン化アルキル、またはベンジル、トシル酸、またはメシル酸低級アルキルとのアルキル化生成物、および式 (VI)、(VII) のポリマーの酸化生成物から選ばれた陽イオン性ポリマー、

5) ポリアミノアミド、

6) イ) 酸性化合物とポリアミンとの重縮合で作ったポリアミノアミドを、エピハロヒドリン、ジエポキシ化物、ジ無水物、不飽和無水物から選

んだ架橋剤で架橋して得た、ビス不飽和誘導体の割合がポリアミノアミドのアミン基に対して0.025～0.35モルであつて、水溶性であり、且つ場合によりアルキル化した架橋ポリアミノアミド、

ロ) 前記のポリアミノアミドを

I. ビスハロヒドリン、ビスアゼチジウム、ビスハロアシルジアミン、ビスハロゲン化アルキル、

II. 前記群Iの化合物、またはエピハロヒドリン、ジエポキシ化物、ビス不飽和誘導体と、この化合物と反応性がある2官能性化合物との反応で得られたオリゴマー、

III. 前記群Iの化合物と、完全、または部分的にアルキル化性がある第3級アミン基を有する前記群IIのオリゴマーとをアルキル化剤で第4級化した生成物から選ばれた架橋剤を用いてポリアミノアミドのアミン基当り0.025～0.35モルの架橋剤の割合で架橋して得られた水溶性架橋ポリアミノアミド、

ハ) ポリアルキレンポリアミンとポリカルボン

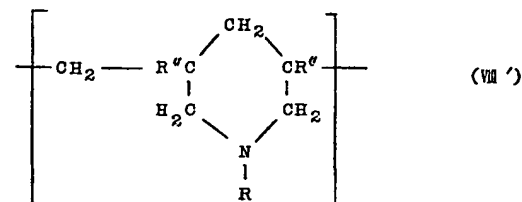
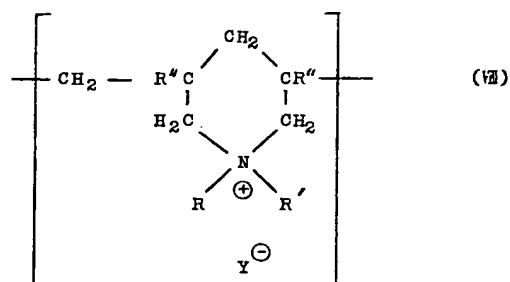
11

酸とを縮合し、次いでジアルキルアミノヒドロキシルアルキルアジピン酸-ジガアルキレントリアミンコポリマー型の2官能性剤を用いてアルキル化して得た水溶性ポリアミノアミド誘導体から選ばれた架橋ポリアミノアミド、

7) 2箇の第1級アミン基と、少くとも1つの第2級アミン基とを有するポリアルキレンポリアミンとを、ジグリコール酸と炭素数が3～8の飽和脂肪族ジカルボン酸から選ばれたジカルボン酸とで、ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸とのモル比が0.8:1～1.4:1で反応させて得られたポリマーで、得られたポリアミドはエピクロロヒドリンと、ポリアミドの第2級アミン基に対するエピクロロヒドリンのモル比が0.5:1～1.8:1で反応させたものであり、

8) 下記の式 (VIII)、または (VIII'):

12



(式中、 $R''$  は水素、またはメチルを示し、Rと $R'$ はそれぞれ独立して炭素数が1～22のアルキル基、アルキル基の炭素数が好ましくは1～5であるヒドロキシルアルキル基、低級アルキルアミド基を示し、Rと $R'$ はこれらが結合する窒素原子と共にピペリジニル、またはモルホリニルの如き複素

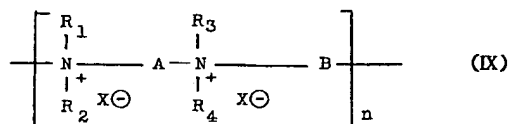
13

-124-

14

環基を示す)に対応する単位を鎖の主成分として有するホモポリマー、および式(Ⅷ)、または(Ⅷ')の単位と、更に好ましくはアクリルアミド、またはジアセトンアクリルアミドの誘導体とを有するコポリマー( Y'は臭素イオン、塩素イオン、酢酸イオン、ホウ酸イオン、クエン酸イオン、酒石酸イオン、重硫酸イオン、重亜硫酸イオン、リン酸イオンの如き陰イオンである )、

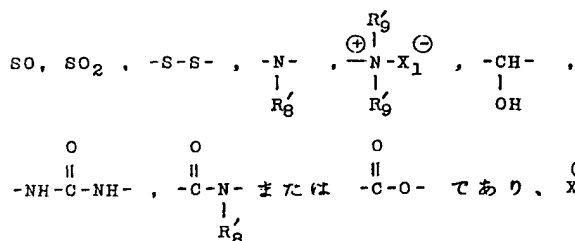
9) 下記の式:



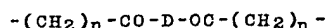
[式中、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ は同一、または異なり、炭素数が最大20の脂肪族、脂環族、またはアリル脂肪族基、または低級ヒドロキシ脂肪族基を示し、または $R_1$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ は一緒に、または別々にこれらが結合する窒素原子と共に、場合により窒素原子以外に第2のヘテロ原子を有する複素環を作り、また、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は下

15

の如き1つ、または複数箇の芳香族環、1つ、または複数箇の基  $-\text{CH}_2-\text{Y}-\text{CH}_2-$  (式中、YはO、S、



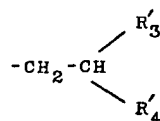
は無機、または有機酸から誘導したイオンを示し、 $R'_8$ は水素、または低級アルキル、 $R'_9$ は低級アルキルを示す)、またはAは $R_1$ と $R_3$ とこれらが結合する2箇の原子と共にピペラジン環を形成し、更に若しAが線状、または分岐、飽和、または不飽和アルキレン、ヒドロキシアリキレンを示すときは、Bは式:



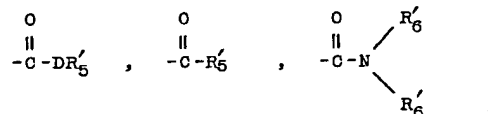
(式中、Dは

イ) 式  $-\text{O}-Z-\text{O}-$  (式中Zは線状または分岐炭化水素基、または下記の式:

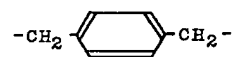
記の基:



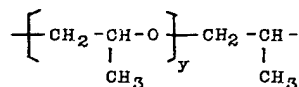
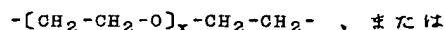
(式中、 $R'_3$ は水素、または低級アルキルを示し、 $R'_4$ は-CNを示す)、



(式中、 $R'_5$ は低級アルキル、 $R'_6$ は水素、または低級アルキル、 $R'_7$ はアルキレン、Dは第4級アンモニウム基を示す)、AとBは炭素数が2~20で線状、または分岐していて、飽和、または不飽和であり、主鎖中に挿入されて下記の基:



16



式中、xとyとは一定の単一重合度を表わす1~4の整数、または平均重合度を表わす1~4の任意数である)のグリコール残基、

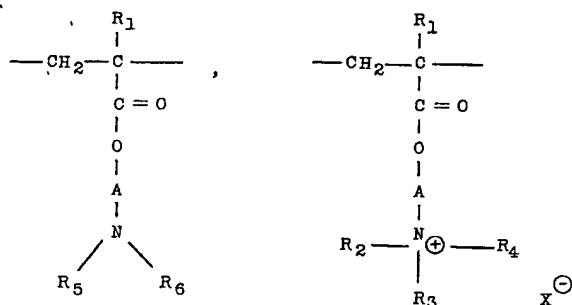
ロ) 式  $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-$  のピペラジン誘導体の如きビス第2級ジアミン残基、

ハ) 式  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$  (式中、Yは線状、また分岐炭化水素基、または  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  の2箇の基を示す)のビス第1級ジアミン残基、

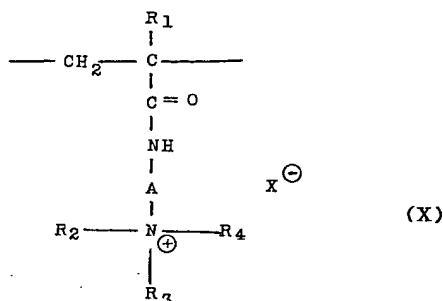
ニ) 式  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  ウレイレン基、

nは分子量が1,000~10,000になる数)、 $X^-$ は陰イオンを示す]の第4級アンモニウム。

10) アクリル酸、またはメタアクリル酸から誘導され、下記の部分:



または



(式中、 $\text{R}_1$  は H、または  $\text{CH}_3$ 、A は炭素数が 1~6 の線状、または分岐アルキル基、または炭素数が 1~4 のヒドロキシアルキル基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$

19

(6) 両性ポリマーが前記第(2)項の群 2) で定義した如きポリマーであり、陽イオン性ポリマーが前記第(3)項の群 9)、または 10) で定義した如きポリマーであることを特徴とする前記第(1)項に記載の組成物。

(7) 両性ポリマーが等モル量のアジピン酸とジエチレントリアミンとの重縮合物をクロール酢酸ナトリウムでアルキル化して得たポリマーから選ばれたポリマーで、且つエピクロルヒドリンで架橋されたものであり、陽イオン性ポリマーは等モル量のアジピン酸とジエチレントリアミンの重縮合物で、エピクロルヒドリンで架橋されたもの、またはアジピン酸ジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレンジアミン・コポリマーであることを特徴とする前記第(1)項に記載の組成物。

(8) 両性ポリマーがオクチルアクリルアミド・アクリレート・ブチルアミノエチルメタクリレート・コポリマーであり、陽イオン性ポリマーが下記の式：

は同一、または異なるもので、炭素数が 1~18 のアルキル基、またはベンジル基を示し、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  は H、炭素数が 1~6 のアルキルを示し、 $\text{X}^-$  はメト硫酸イオン、またはハロゲンイオンを示す) のホモポリマー、またはコポリマー、

11) ポリアルキレン・イミン、

12) 鎖中にビニルピリジン、またはビニルピリジニウム部を有するポリマー、

13) ポリアミンとエピクロルヒドリンの縮合物、

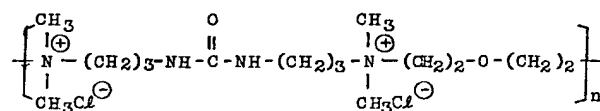
14) 第 4 級ポリウレイレン、

15) キトサン誘導体とから選ばれたことを特徴とする前記第(1)項、または第(2)項に記載の組成物。

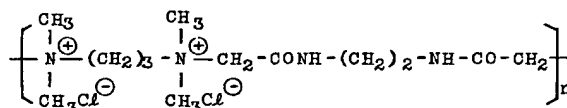
(4) 前記ポリマーがそれぞれ 0.01~10 重量% の割合で存在することを特徴とする前記第(1)項~第(3)項のいずれかに記載の組成物。

(5) 両性ポリマーが前記第(2)項の 3) で定義したポリアミノアミドであり、陽イオン性ポリマーが前記第(3)項に記載の群 5)、6)、7)、9)、10) のポリアミノアミド誘導体から選ばれたことを特徴とする前記第(1)項に記載の組成物。

20



および



のポリマーから選ばれたことを特徴とする前記第(1)項に記載の組成物。

(9) pH が 2~11 であることを特徴とする前記第(1)項~第(8)項のいずれかに記載の組成物。

(10) 組成物中にモノアルコール、ポリアルコール、グリコール、エーテルから選ばれた少なくとも 1 つの溶媒が含有されていることを特徴とする前記第(1)項~第(9)項のいずれかに記載の組成物。

(11) 組成物中に陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、またはこれらの混合物を少なくとも 1 つ含有されていることを特徴

21

-126-

22

とする前記第(1)項～第(10)項のいずれかに記載の組成物。

(2) 組成物が水溶液、アルコール溶液、アルコール水溶液、ゲル、濃厚ローション、エマルジョン、クリーム、また粉末の型であることを特徴とする前記第(1)項～第(11)項のいずれかに記載の組成物。

(3) 組成物が香料、組成物それ自体、または処理繊維を着色する機能がある着色剤、保存剤、金属イオン封鎖剤、増粘剤、緩和剤、相乗効果剤、気泡安定剤、紫外線透過剤、解膠剤を目的とする用途に応じて選ばれた化粧品として受容できる成分を含有していることを特徴とする前記第(1)項～第(12)項のいずれかに記載の組成物。

(4) 組成物が少なくとも1つの電解質を含有していることを特徴とする前記第(1)項～第(13)項のいずれかに記載の組成物。

(5) クラチン繊維上に前記第(1)項～第(14)項のいずれかに記載の少なくとも1つの組成物を適用することを特徴とするクラチン繊維の処理方法。

(6) 毛髪を十分な時間含浸させて前記適用を行う

23

る前記第(1)項～第(14)項のいずれかの組成物にもとづく毛髪カール、またはカールとり組成物。

(7) はじめに1種、または複数種の陽イオン性ポリマーを含有する還元性組成物を用い、次いで1種、または複数種の両性ポリマーを含有する中和性組成物を用いることを特徴とする前記第(1)項に記載の方法にもとづく毛髪処理方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はクラチン繊維、特に毛髪の処理用の新規化粧組成物に関するものである。

本発明は更に詳しくは陽イオン性ポリマーと一緒に両性ポリマーを用いることを目的としている。

陽イオン性ポリマーは毛髪処理組成物中に用いられ、特に毛髪を梳くことを容易にし、これらになめらかさと柔軟性を与えるためにすでに提案されている。

これらの諸特性を有する陽イオン性ポリマーは毛髪に品位と光沢を充分当えられないという短所がある。

たのち、リンスすることを特徴とする前記第(1)項に記載の方法。

(8) はじめに前記第(1)項、または第(3)項に記載の陽イオン性ポリマーを含有する組成物を用い、次いで前記第(1)項、または第(2)項に記載の両性ポリマーを含有する組成物を用いることを特徴とするクラチン繊維の処理方法。

(9) 組成物が1種、または複数種の両性ポリマー、1種、または複数種の陽イオン性ポリマーのほか、に少なくとも1種の酸化染料の先駆物質、および／もしくは直接染料、必要あればクリーム、ゲル、または各種溶液の型にすることができる各種補助剤を含有することを特徴とする前記第(1)項～第(14)項のいずれかに記載の組成物にもとづく髪染組成物。

(10) 組成物が1種、または複数種の両性ポリマー、1種、または複数種の陽イオン性ポリマーのほか、に1種または複数種の還元剤、必要あればこの種の組成物で通常用いられるその他の補助剤を含有し、中和性組成物と共に用いることを特徴とす

24

この短所を改善するために、本発明者らは既にこれまで陽イオン性ポリマーと共に陰イオン性ポリマーを用いることを提案した。このような組合せは特にフランス特許第2383660号に記載されている。

本発明者らは陰イオン性ポリマーと陽イオン性ポリマーとの組合せにより毛髪に顕著な化粧性を与えることができたときにも、特に傷んだ毛髪に数回続けて適用したあと、髪を梳くことが困難であること、ざらざらしていること、被覆すること、ある場合には静電気の如きいくつかの不具合が生ずることを確認した。

本発明者らは陰イオン性ポリマーの代りに両性ポリマーを用いると、クラチン繊維、特に傷んだクラチン繊維でも本組成物で数回処理すると完全に梳くことができ、ざらざらせず、また被覆せずにすぐに良好な品位を与え、これら繊維はすべて柔軟で、なめらか、且つ電気を帯びて居らず、より以上の腰とふくらみを有している。

更に特に興味ある結果が染色、脱色、洗髪、ま

たはパーマメントの前後に用い、毛髪調整効果を得るために利用するローション、またはクリームでの処理、洗髪のようなリンスを普通前記の処理のあとに行うと得られることが判つた。

本発明者らはこのようにして処理した毛髪は数回処理したあとでは陽イオン性ポリマーと一緒に陰イオン性ポリマーを用いて処理した毛髪に較べてなめらかで、且つ柔軟であることを見出した。

従つて、本発明の主たる目的は少なくとも1種の陽イオン性ポリマーと、少なくとも1種の両性ポリマーとを含有するケラチン繊維処理用組成物である。本発明のもう1つの目的は陽イオン性ポリマーと両性ポリマーを用いるケラチン繊維の処理方法から成るものである。

同じく、本発明の目的は陽イオン性ポリマーのおかげでケラチン繊維上に両性ポリマーを固定する方法である。

このほかの目的は以下の記載と実施例から理解することができる。

本発明の組成物は適切な媒体中に、

27

くとも1つの陽イオン性ポリマーとを含有することを本質的に特徴とするものである。

本発明で用いる両性ポリマーと陽イオン性ポリマーの分子量は500〜2,000,000である。

更に特に好ましい上記の定義に対応する両性ポリマーは下記のポリマーから選ばれる。

(1) 更に特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アルファクロルアクリル酸から選ばれたカルボキシル基を有するビニル化合物から得られたモノマーと、更に特にメタアクリル酸、またはアクリル酸ジアルキルアミノアルキル、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド、およびアクリルアミドから選ばれた少なくとも1つの塩基性窒素原子を含む置換ビニル化合物から得られた塩基性モノマーとの共重合生成ポリマー。このような化合物は米国特許第3836537号に記載されている。

(2) イ) 窒素位でアルキル基置換アクリルアミド、またはメタアクリルアミドから選ばれた少なくとも1つのモノマーと、

29

イ) ポリマー鎖中に統計的に分割されたA部とB部とを含む少くとも1種の両性ポリマー(A部は少くとも1つの塩基性窒素を含有するモノマーから得られた部分を示し、B部は1つ、または複数箇のカルボキシル基、またはスルホン基を含む酸性モノマーから得られた部分を示すか、またはA部、B部はカルボキシペタインの両性イオン性モノマーから得られた基を示してもよく、A部とB部は同じく第2級、第3級、または第4級アミン基を含む陽イオン性ポリマー鎖を示してもよく、この場合、少くとも1つのアミン基は炭化水素基を介して結合したカルボキシル基、またはカルホン基を有し、またはA部とB部はアルファ・エチレン部、ペータジカルボキシル部を有するポリマー鎖の一部分を成し、そのカルボキシル基の1つが1つ、または複数箇の第1級、または第2級アミン基と反応したものである)と、

ロ) ポリマー鎖中に、またはポリマー鎖に結合してアミン基、またはアンモニウム基を含むポリアミン型、または第4級ポリアンモニウム型の少

28

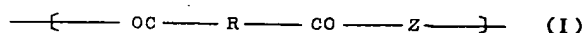
ロ) 1つ、または複数箇の反応性カルボキシル基を含有する少くとも1つの酸性モノマーと、

ハ) アクリル酸、およびメタアクリル酸の第1級、第2級、第3級、および第4級アミン置換エステル、およびジメチルアミノエチルメタクリレート、またはジエチルによる4級化生成物の如き少くとも1つの塩基性モノマーとから得られた部分を含むポリマー、

本発明による更に特に好ましいN-置換アクリルアミド、またはメタクリルアミドはそのアルキル基の炭素数が2〜12である基であり、更に特にN-エチルアクリルアミド、N-セブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミド、および対応するメタクリルアミドである。酸性モノマーは更に特にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、マーマール酸、およびマレイン酸、またはフマル酸の炭素数が1〜4のアルキルモノエステルから選ばれる。

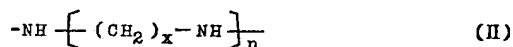
好ましい塩基性モノマーはメタクリル酸アミノエチル、プチルアミノエチル、N、N'-ジメチルアミノエチル、N-t-プチルアミノエチルである。

3) 下記的一般式：



(式中、Rは飽和ジカルボン酸、モノ脂肪酸、またはエチレン性二重結合ジカルボン酸、炭素数が1~6の低級アルコールと前記酸とのエステルから得られた二価の基、または前記の任意の酸とビス第1級アミン、またはビス第2級アミンとの附加で得られた基を示し、Zはビス第1級、モノ、またはビス第2級ポリアルキレンポリアミン基を示す)のポリアミドから得られた部分、または完全架橋アルキル化ポリアミドで、好ましくは、

1) 60~100モル%の割合で下記の基：



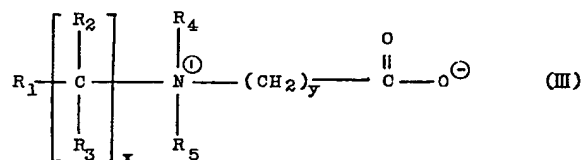
(式中、x=2でn=2または3、またはx=3

31

酸の如き炭素数が6~10の酸から好ましくは選ばれる。

アルキル化に用いられるアルカン・スルトンは好ましくはプロパン、またはブタン・スルトンであり、アルキル化剤の塩は好ましくはナトリウム、またはカリウムの塩である。

(4) 下記の式：

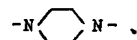


(式中、R<sub>1</sub>はアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、またはメタクリルアミド基の如き重合性不飽和基を示し、xとyは1~3の整数を示し、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は水素、メチル、エチル、またはプロピルを示し、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>は水素原子、またはR<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>中の炭素原子の総和が10を越えないようなアルキル基を示す)の両性イオン性部を有するポリマー。

33

でn=2)、この基はジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、またはジプロピレントリアミンから得られる。

2) 0~40モル%の割合で前記の基(II)(式中、x=2でn=1)、これはエチレンジアミンから得られ、またピペラジンから得られる基



3) 0~20モル%の割合でヘキサメチレンジアミンから得られる基  $\text{---NH---}(\text{CH}_2)_6\text{---NH---}$ 、

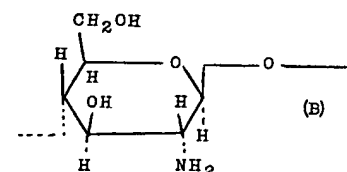
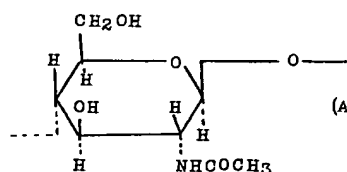
これらのポリアミノアミドはエピヘロヒドリン、ジエポキシ化物、ジ無水化物、ビス不飽和誘導体から選ばれた2官能性架橋剤をポリアミノアミドのアミン基当り0.025~0.35モル附加して架橋されており、アクリル酸、クロル酢酸、またはアルカン・スルトン、またはこれらの塩を作用させてアルキル化されている。

飽和カルボン酸は好ましくはアジピン酸、トリメチル-2,2,4-、および-2,4,4-アジピン酸、テレフタル酸、エチレン性二重結合酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン

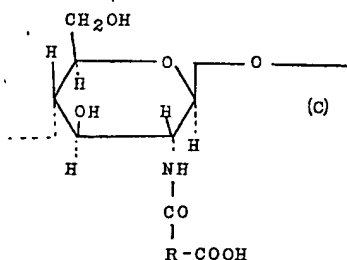
32

かゝる単位を有するポリマーは同様にビニルピロリドン、アクリル酸、またはメタクリル酸ジメチル、またはアクリル酸、またはメタクリル酸アルキル、アクリルアミド、またはメタクリルアミド、または酢酸ビニルの如き非両性モノマーから得た部分を有することができる。

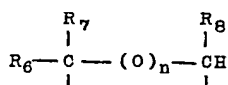
(5) 下記の式：



34



(式中、A部は0～30%の割合で存在し、B部は5～50%の割合で存在し、C部は30～90%の割合で存在する)に対応するモノマー部を有するキトサンから得られたポリマー。前記式C中、Rは下記の基



(式中、n=0のときは、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は同一、または異なり、それぞれ水素原子、メチル、ヒドロキシル、アセトキシ、またはアミノ残基、モノアルキルアミン残基、またはジアルキルアミン残

35

に対応するポリマー(フランス特許第1,400,366号に記載)(式中、Rは水素原子、CH<sub>3</sub>O、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O、フェニル基を示し、R<sub>1</sub>は水素、またはメチル、エチルの如き低級アルキル基を示し、R<sub>2</sub>は水素、またはメチル、エチルの如き低級アルキル基、R<sub>3</sub>はメチル、エチルの如き低級アルキル基、または式R<sub>4</sub>-N(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>に対応する基を示し、R<sub>4</sub>は-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-の基、およびこれらの基よりも高級で、炭素数が6までの同族体である)。

7) イ) 式-A-Z-A-Zを少なくとも1部含む化合物にクロル酢酸、またはクロル酢酸ナトリウムを作用させて得たポリマー(式中、Aは

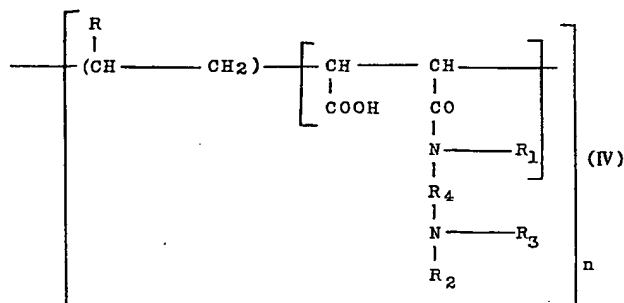


を示し、Zは記号B、またはB'を示し、B、またはB'は同一、または異なり、ヒドロキシル基で置換され、または置換されていない主鎖中に炭素数が7までの直鎖、または分岐アルキレン基である

37

基であり、場合により1つ、または複数箇の窒素原子で分断され、および/もしくは、場合により1つ、または複数箇のアミン、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ、スルホン、アルキル基がアミノ酸残基を有するアルキルチオ残基(この場合、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>の少なくとも1つの基は水素原子である)の基で置換されており、またnが1であるときはR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>がそれぞれ水素である)」、およびこれらの化合物と塩基、または酸とから生成された塩。

6) 下記的一般式(IV)：



36

2価ラジカルを示し、このほかに酸素原子、窒素原子、硫黄原子、1～3ケの芳香族環、および/もしくは複素環を有することができ、前記酸素原子、窒素原子、および硫黄原子はエーテル、チオエーテル、スルホキッド、スルホン、スルホニウム、アルキルアミン、アルケニルアミンの基、ヒドロキシル、ベンジルアミン、酸化アミン、第4級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステル、および/もしくはウレタンの基の型で存在する)。

ロ) 式A-Z-A-Z(V)のポリマー(式中、Aは下記の基



を示し、ZはBまたはB'、少なくとも1つはB'であり、Bは前記の意味を有し、B'はヒドロキシル基で置換され、または置換されていない主鎖中に炭素数が7までの直鎖または分岐アルキレン基である2価の基であり、窒素原子は場合により酸素原子で分

38

断されていて、必ず1つ、または複数箇のヒドロキシル、および／もしくはカルボキシル機能を有する)、およびクロル酢酸、またはクロル酢酸ナトリウムとポリマー(V)との反応で得られた第4級アンモニウム塩。好ましい両性ポリマーは前記の群(I)、(2)、(4)、(5)、(6)のポリマーである。

本発明の更に特に好ましい陽イオン性ポリマーは特に、

1) 例えばガフ・コーポレーション(Ga<sup>f</sup> Corp.) / がガフカト(ga<sup>f</sup>quat)の商標名で市販されている、/ 例えはコポリマー845、ガフカト734、または755(特に詳しくはフランス特許第2,077,143号に記載されている)の如きアミノアルコールのアクリル酸、またはメタクリル酸ビニルピロリドン(第4級化した、またはしていないもの)のコポリマー、

2) フランス特許第1,492,597号の如き、特にユニオン・カーバイド・コーポレーション(Union Carbide Corporation)によりJRの商標名で市販されているポリマー、例えばJR125、

39

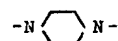
子、硫黄原子はエーテル、またはチオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アミン、アルキルアミン、アルケニルアミン、ベンジルアミン、酸化アミン、第4級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール・エステル、および／もしくはウレタンの型で存在し、これらのポリマーとこれらの製造方法はフランス特許第2,162,025号に記載されている。

ロ) 式-A-Z<sub>1</sub>-A-Z<sub>1</sub>-(VI)のポリマー(式中、Aは2つのアミン機能を有する基、好ましくは-N $\bigcirc$ -N-を示し、Z<sub>1</sub>は記号B<sub>1</sub>、またはB'<sub>1</sub>を示し、少なくとも1つはB'<sub>1</sub>を表はし、B<sub>1</sub>は主鎖中の炭素数が7までの直鎖、または分岐アルキレン、またはヒドロキシアリキレンである2価の基を示し、B'<sub>1</sub>は1つ、または複数箇のヒドロキシル基で置換され、または置換されておらず、1つ、または複数箇の窒素原子で分断された、主鎖中の炭素数が7までの直鎖、または分岐アルキレン基である2価の基である)、窒素原子は場合により酸素原子で分断され、場合により1つ、または複数箇

JR400、JR30MおよびLRの商標名で市販されている。例えばLR400、LR30Mの如き第4級アンモニウム基を有するセルローズ・エーテル誘導体、およびナショナル・スターチ社(National Starch)から市販されているセルカット(Celquat)L200、セルカットH60の如き陽イオン性セルローズ誘導体、

3) セラニーズ社(Celanese)から市販されているジガール(Jaguar)C.13の如き第4級化グアール・ゴム誘導体、

4) 1) 式-A-Z-A-Z(VI)のポリマー(式中、Aは2箇のアミン機能を有する基、好ましくは式



であり、Zは記号B、またはB'を示し、BとB'は同一、または異なり、ヒドロキシル基で置換され、または、置換されておらず、このほかに酸素原子、窒素原子、硫黄原子、1~3箇の芳香族環、および／もしくは複素環を有する線状、または分岐アルキレン基である2価の基)、酸素原子、窒素原

40

のヒドロキシル機能を有し、場合により炭素数が1~4、好ましくは4のアルキル鎖で置換されている。

ハ) ハロゲン化アルキルおよびベンジル、トシル酸またはメシル酸の低級アルコールでアルキル化した生成物、前記イ)、ロ)の式(VI)(VII)のポリマーの酸化生成物から成る群から選ばれた陽イオン性ポリマー、

式(VII)のポリマーとこれらの製造方法はフランス特許出願第2,280,361号に記載されている。

5) 酸性化合物とポリアミンの重合で作つたポリアミノポリアミド(A)の架橋で得た少なくとも1つの水溶性架橋ポリマーから成る群から選ばれた場合によりアルキル化した架橋ポリアミノ・アミド。酸性化合物は(i)有機ジカルボン酸、(ii)モノ脂肪酸およびエチレン性二重結合ジカルボン酸、(iii)前記酸のエステル、好ましくは炭素数が1~6の低級アルカノールのエステル、(iv)これらの化合物の混合物から選ばれる。ポリアミンはビス第1級、モノ、またはビス第2級ポリアルキレン

ポリアミンから選ばれる。このポリアミンの0～40モル%がビス第1級アミン、好ましくはエチレン・ジアミン、またはビス第2級アミン、好ましくはピペラジンで置換えることができ、0～20モル%がヘキサメチレンジアミンで置換えることができる。架橋はエピハロヒドリン、ジエポキシ化物、ジ無水物、不飽和無水物、ビス不飽和誘導体から選ばれた架橋剤(B)を用いて行はれ、架橋はポリアミノポリアミド(A)のアミン基当り0.025～0.35モルの架橋剤を用いて行うことを特徴とする。これらのポリマーとこれらの製造方法はフランス特許出願第2,252,840号に更に詳細に記載されている。

この架橋ポリマーは10%までゲルを生成せずに完全に水に溶け、25℃の10%水溶液の粘度は3センチポイズ以上で、通常3～200センチポイズである。

場合によつて行うアルキル化はグリシドール、酸化エチレン、酸化プロピレン、またはアクリルアミドを用いて行う。

43

ましくは選ばれたアルキル化剤(4)で完全、または部分的にアルキル化される1つ、または複数箇の第3級アミン基を有するものから成る群から選ばれた架橋剤を用いて(前記Aの)ポリアミノアミドを架橋して得た水溶性架橋ポリアミノアミド、前記架橋はポリアミノアミドのアミン基当り架橋剤を0.025～0.35モル、特に0.025～0.2モル、更に特に0.025～0.1モル用いて行はれる。

これらの架橋剤、これらのポリマー、およびこれらの製造方法は本明細書で参照したフランス特許出願第2,368,508号に記載されている。

7) フランス特許第1,583,363号に記載のポリアルキレン・ポリアミンをポリカルボン酸で縮合し、ついでアジピン酸ジアルキルアミンアミノヒドロキシアアルキルジアルキレントリアミンのコポリマー(このアルキル基は炭素数が1～4、好ましくはメチル、エチル、プロピルである)の如き2官能性剤を用いてアルキル化して得た水溶性ポリアミノアミド誘導体。

45

架橋し、場合によりアルキル化したポリアミノアミドは反応基をもたず、アルキル化性がなく、化学的に安定である。

ポリアミノアミド(A)そのものも同様に本発明で利用できる。

6) (I) (1) ビスハロヒドリン、(2) ビスアゼチジニウム、(3) ビスハロアシルジアミン、(4) ビスハロゲン化アルキルから成る群から選ばれた化合物、

(II) (1) ビスハロヒドリン、(2) ビスアゼチジニウム、(3) ビスハロアシルジアミン、(4) ビスハロゲン化アルキル、(5) エピハロヒドリン、(6) ジエポキシ化物、(7) ビス不飽和誘導体から成る群から選ばれた化合物(4)と、化合物(4)に対して反応性がある2官能性化合物である化合物(4)とを反応させて得たオリゴマー、

(III) 前記化合物(4)とオリゴマー(II)から成る群から選ばれた第4級化生成物で、塩化、臭化、沃化、硫酸、メシル酸、トシル酸メチル、またはエチル、塩化、または臭化ベンジル、酸化エチレン、酸化プロピレン、グリシドールから成る群から好

44

充分な成果が得られる化合物はサンドス社(Sandoz)からカルタレチン(Cartaretine)F,  $F_4$ 、または $F_8$ の商標名で市販されているアジピン酸-ジメチルアミノ-ヒドロキシ-プロピル-ジエチレントリアミン-コポリマーである。

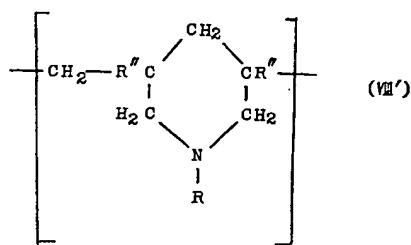
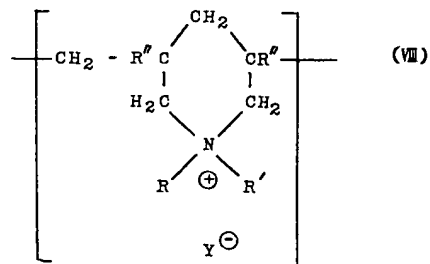
8) 2箇の第1級アミン基と、少なくとも1つの第2級アミン基とを有するポリアルキレンポリアミンとを、ジグリコール酸と炭素数が3～8の飽和脂肪族ジカルボン酸から選ばれたジカルボン酸とで、ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸とのモル比が0.8:1～1.4:1で反応させて得られたポリマーで、得られたポリアミドはエピクロロヒドリンと、ポリアミドの第2級アミン基に対するエピクロロヒドリンのモル比が0.5:1～1.8:1で反応させたものである(米国特許第3,227,615号および米国特許第2,961,347号に記載されている)。

特に興味あるポリマーはハーキュリーズ・インコーポレーテッド(Hercules Incorporated)から市販されているハーコセット(Hercosett)57

46

で10%水溶液の25℃の粘度は30センチポイズであり、また、アジピン酸-エポキシプロピルジエチレン・トリアミン・コポリマーの場合はハーキュリーズ社から市販されているPD 170、またはデルセツト (Delsette) 101である。

9) 下記の式 (VII)、または (VII') :

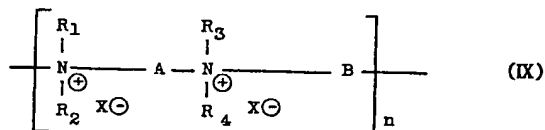


47

アリルアンモニウム・ホモポリマーと、メルカツト 550 として市販されている分子量が500,000以下の塩化ジメチル・ジアリル・アンモニウムとアクリルアミドのコポリマーである。

これらのポリマーはフランス特許第2,080,759号、その追加特許第2,190,406号に記載されている。

10) 下記の式 :

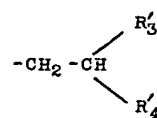


[式中、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ と $\text{R}_4$ は同一、または異なり、炭素数が最大20の脂肪族、脂環族、またはアリル脂肪族基、または低級ヒドロキシ脂肪族基を示し、または $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ と $\text{R}_4$ は一緒に、または別々にこれらが結合する窒素原子と共に、場合により窒素原子以外に第2のヘテロ原子を有する複素環を作り、また、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は下記の基:

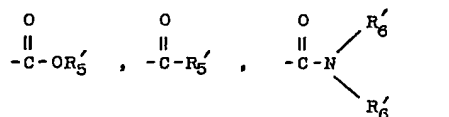
(式中、 $\text{R}''$ は水素、またはメチルを示し、 $\text{R}$ と $\text{R}'$ はそれぞれ独立して炭素数が1~22のアルキル基、アルキル基の炭素数が好ましくは1~5であるヒドロキシルアルキル基、低級アルキルアミド基を示し、 $\text{R}$ と $\text{R}'$ はこれらが結合する窒素原子と共にピペリジニル、またはモルホリニルの如き複素環基を示す)に対応する単位を鎖の主成分として有するホモポリマー、および式 (VII)、または (VII') の単位と、更に好ましくはアクリルアミド、またはジアセトンアクリルアミドの誘導体とを有するコポリマー ( $\text{Y}'$ は臭素イオン、塩素イオン、酢酸イオン、ホウ酸イオン、クエン酸イオン、酒石酸イオン、重硫酸イオン、重亜硫酸イオン、リン酸イオンの如き陰イオンである)の如き分子量が20,000~3,000,000の水溶性環状ポリマー。

前記の型の第4級アンモニウム・ポリマー中で更に特に好ましいものはメルク社 (Merck) からメルカツト (Merguat) 100として市販されている分子量が100,000以下の塩化ジメチルジ

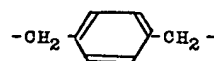
48



(式中、 $\text{R}_3'$ は水素、または低級アルキルを示し、 $\text{R}_4'$ は-CNを示す)。



(式中、 $\text{R}_5'$ は低級アルキル、 $\text{R}_6'$ は水素、または低級アルキル、 $\text{R}_7'$ はアルキレン、 $\text{D}$ は第4級アンモニウム基を示す)。AとBは炭素数が2~20で環状、または分岐して、飽和、または不飽和であり、主鎖中に挿入されて下記の基:

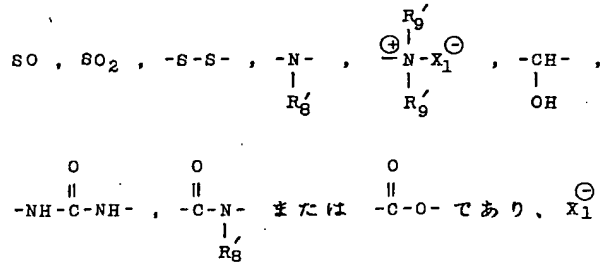


の如き1つ、または複数箇の芳香族環、1つ、ま

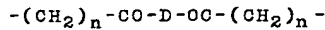
49

50

たは複数箇の基  $-\text{CH}_2-\text{Y}-\text{CH}_2-$  (式中、YはO、S、



は無機、または有機酸から誘導したイオンを示し、 $\text{R}_8'$ は水素、または低級アルキル、 $\text{R}_9$ は低級アルキルを示す)、またはAは $\text{R}_1$ と $\text{R}_3$ とこれらが結合する2箇の原子と共にピペラジン環を形成し、更に若しAが線状、または分岐、飽和、または不飽和アルキレン、ヒドロキシアルキレンを示すときは、Bは式：



(式中、Dは

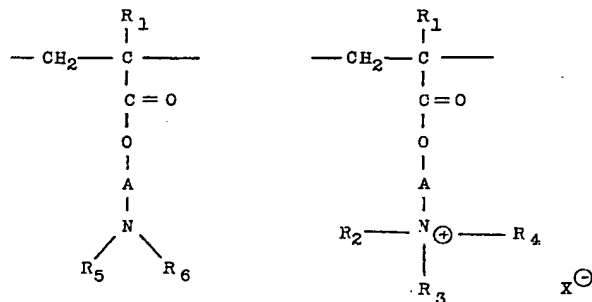
イ) 式  $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$  ((式中、Zは線状、または分岐炭化水素基、または下記の式：

51

号、第2,388,614号、第2,454,547号、第3,206,462号、第2,261,002号、第2,271,378号に記載されている。

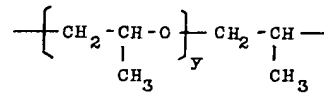
この型の別のポリマーは米国特許第3,874,870号、第4,001,432号、第3,929,990号、第3,966,904号、第4,005,193号、第4,025,617号、第4,025,627号、第4,025,653号、第4,026,945号、第4,027,020号に記載されている。

11) アクリル酸、またはメタアクリル酸から誘導され、下記の部分：



または

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、または



式中、xとyとは一定の単一重合度を表はす、1～4の整数、または平均重合度を表はす1～4の任意数である))のグリコール残基、

ロ) 式  $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-$  のピペラジン誘導体の如きビス第2級ジアミン残基、

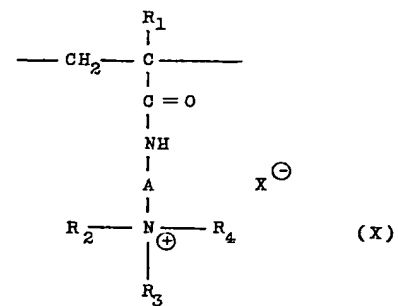
ハ) 式  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$  ((式中、Yは線状、また分岐炭化水素基、または  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  の2箇の基を示す))のビス第1級ジアミン残基、

ニ) 式  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  のウレイレン基、

nは分子量が1,000～100,000になる数)、 $\text{X}^-$ は陰イオンを示す)、の第4級ポリアンモニウム。

この型のポリマーは特に、フランス特許第2,320,330号、第2,70,846号、フランス特許出願第7620261号、第2336434号、米国特許第2,273,780号、第2,375,853

52



(式中、 $\text{R}_1$ はH、または $\text{CH}_3$ 、Aは炭素数が1～6の線状、または分岐アルキル基、または炭素数が1～4のヒドロキシアルキル基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は同一、または異なるもので、炭素数が1～18のアルキル基、またはベンジル基を示し、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ はH、炭素数が1～6のアルキルを示し、 $\text{X}^-$ はメト硫酸イオン、または塩素、臭素の如きハロゲンを示す)のホモポリマー、またはコポリマー。

利用できる一種、または複数種のモノマーはアクリルアミド、メタアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、鹽素の位置で低級アルキルで置換したアクリルアミドとメタアクリルアミド、

53

-134-

54

アクリル酸とメタアクリル酸のアルキルエステル、ビニルピロリドン、ビニル・エステルの族に属する。

具体的には、ハーキュリーズ社がレテン(Reten) 205、210、220、240として市販しているアクリルアミドとベータメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェートのコポリマー、

Cosmetic Ingredient Dictionary でクォータニウム(Quaternium) 38の名で記載されているメタクリル酸エチル、メタクリル酸オレイル、ベータ・メタクリロイルオキシジエチルメチルアンモニウム・メトサルフェートのコポリマー、

Cosmetic Ingredient Dictionary 中でクォータニウム(Quaternium) 37の名で記載されているメタクリル酸エチル、メタクリル酸アビエチル、ベータ・メタクリロイルオキシジエチル・メチルアンモニウム・メトサルフェートのコポリマー、

Cosmetic Ingredient Dictionary 中でクォー

タニウム(Quaternium) 49の名で記載されている臭化ベータ・メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムのポリマー、

Cosmetic Ingredient Dictionary 中でクォータニウム(Quaternium) 42の名で記載されているベータメタクリロイルオキシエチルメチルアンモニウム・メトサルフェートとベータ・メタクリロイルオキシステアシルジメチルアンモニウム・メトサルフェートのコポリマー、

ナショナル・スターチ社(National Starch) からカトレックス(Catrex)として市販されている18%水溶液の粘度が700センチポイズ(25℃)のリン酸アミノエチルアクリレート/アクリレートのコポリマー、

フランス特許第2,189,434号に記載の

イ) 少なくとも1つの化粧モノマー、

ロ) メタクリル酸ジメチルアミノエチル、

ハ) ポリエチレン・グリコール、および

ニ) 不飽和ポリ架橋剤の重合でできた分子量が10,000~1,000,000、好ましくは

55

15,000~500,000のグラフト架橋陽イオン性コポリマー。

架橋剤はジメタクリル酸エチレン・グリコール、フタル酸ジアルル、ジビニル・ベンゼン、テトラアルルオキシエタン、スクロース1モル当りアルル基を2~5箇有するポリアルルススクロースから成る群から選ばれる。

化粧モノマーは型は極めて多岐で、例えば炭素数が2~18の酸のビニル・エステル、炭素数が2~18の酸のアリル、またはメタアリル・エステル、炭素数が1~18の飽和アルコールのアクリル酸、またはメタクリル酸エステル、アルル基の炭素数が2~18のアルル・ビニル・エーテル、炭素数が4~18のオレフィン、ビニル複素環誘導体、アルル基の炭素数が1~3のマレイン酸ジアルル、またはN, N-ジアルルアミノアルル、または不飽和酸無水物である。

ポリエチレングリコールの分子量は200~数百万、好ましくは300~30,000である。

これらのグラフト架橋コポリマーは好ましくは

56

イ) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウリル、エチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテル、ヘキセン-1, オクタデセン-1, N-ビニルピロリドン、モノマレイン酸N, N-ジエチルアミノエチル、無水マレイン酸、マレイン酸ジエチルから成る群から選ばれた少なくとも1つの化粧モノマーを3~95重量%、

ロ) メタクリル酸ジメチルアミノエチルを3~95重量%、

ハ) ポリエチレン・グリコールを2~50重量%、好ましくは5~30重量%、

ニ) 前記の如き架橋剤を0.01~8重量% (但し架橋剤のパーセントはイ)+ロ)+ハ)の重量合計に対するものである)から成る。

このほかの利用できる陽イオン性ポリマーはポリアルレン・イミンであり、特にポリエチレンイミン、鎖中にビニルピリジン、またはビニルピリジニウム部を有するポリマー、ポリアミンとエ

ピクロルヒドリンとの縮合物、第4級ポリウレイン、キトサン誘導体である。

本発明の目的で好ましい組成物は両性ポリマーとして前記の両性ポリマーの群3)に記載したような架橋アルキル化ポリアミノアミドと、陽イオン性ポリマーとして架橋、場合によりアルキル化したポリアミノアミド、または前記陽イオン性ポリマーの群5), 6), 7), 9), 10)に記載したようなポリアミノアミド誘導体を含有する組成物である。

特に好ましい結果を生ずるもう1つの組成物は窒素の位置でアルキル基で置換されたアクリルアミド、またはメタアクリルアミドから選ばれた少なくとも1種のモノマーと、両性ポリマーの群2)に記載したような1種、または複数種の反応性カルボキシル基、陽イオン性ポリマーの群9), 10)の環状ポリマーと第4級ポリアンモニウムを含有する少なくとも一種のコモノマーとから得られた部分を有するポリマーを含有するものである。

これらの組成物のうちで、特に顕著な結果を生

ずるものはPAM-2の商標の両性ポリマーと、PAA-1、またはカルタレチン(Cartaretine)F4の陽イオン性ポリマーを含有するもの、またはアンホメール(Amphomer)として市販されている両性ポリマーとPAQ-1、またはPAQ-3の商標の陽イオン性ポリマーとを含有するものである。

本発明で用いられるポリマーは組成物中0.01~10重量%の範囲の割合、好ましくは0.5~5重量%の割合で存在する。これらの組成物のpHは通常2~11、好ましくは4~8.5である。

本発明の組成物は好ましくはこのほかのポリマー、特に陰イオン性ポリマーを含有しない。

これらの組成物は液状、クリーム状、エマルジョン状、ゲル状、等のいろいろな形で存在できる。これらの組成物は更に水、炭素数が1~8のアルコール、例えばエタノール、イソプロパノール、ベンジル・アルコール、フェニルエチル・アルコールの如きモノアルコール、アルキレングリコール、例えばエチレン・グリコール、プロピレン・グリコール、グリコール・エーテル、例えばモノ

59

ー、ジエー、トリエチレン・グリコール・モノアルコールエーテル、例えばエチレン・グリコール、モノメチルエーテル、エチレングリコール・モノエチルエーテル、ジエチレングリコール・モノエチルエーテルの如きポリアルコールから特に選ばれた化粧的に受容できるすべての溶媒を単独、または混合物として含有することができる。これらの溶媒は全組成物重量に対して70重量%以下、またはまでの各種割合で存在する。

これらの組成物は同様に電解質を含有することができ、これらのうち特に好ましいものはアルカリ金属塩、例えばナトリウム、カリウム、またはリチウムの塩である。これらの塩は好ましくはハロゲン化物、例えば塩化物、臭化物、硫酸塩、または有機酸塩、例えば特に酢酸塩、または乳酸塩から選ばれる。

これらの組成物は粉の形でもよく、使用前に希釈される。

通常の適用を行つたあとでリンスする組成物が好ましく、意外な効果が得られる。

60

これらの組成物は特に洗髪剤(シャンプー)、リンス液(ローション)、クリーム、または染色、または脱色前、または後に、または洗髪前、または後に、またはパーマメント前、または後に用いられる処理製品の形にすることができ、また同様に染色製品、セット・ローション、ブラッシング・ローション、脱色、パーマメント、カールとり製品の形にすることもできる。

好ましい実施態様は洗髪剤(シャンプー)の形で用いるのである。この場合、本発明の組成物は前記のポリマーのはかに少なくとも1種の陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン<sup>1)</sup>界面活性剤、または両性界面活性剤、またはこれらの混合物を含有する。

陰イオン界面活性剤のうち特に下記の化合物、およびこれらの混合物、下記の化合物のアルカリ塩、アンモニウム塩、アミン塩、またはアミノアルコール塩を挙げることができる。

硫酸アルキル、硫酸アルキルエステル、硫酸アルキルアミド、硫酸エーテル、硫酸アルキルアリ

ルポリエーテル、硫酸モノグリセリド。

スルホン酸アルキル、スルホン酸アルキルアミド、スルホン酸アルキルアリル、スルホン酸アルファオレフィン。

スルホコハク酸アルキル、スルホコハク酸アルキルエーテル、スルホコハク酸アルキルアミド。

スルホスクシンアミド酸アルキル。

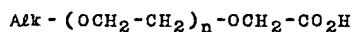
スルホ酢酸アルキル、カルボン酸アルキルポリグリセロール。

リン酸アルキル、リン酸アルキルエーテル。

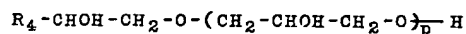
サルコシン酸アルキル、アルキルポリペプチデート、アルキルアミドポリペプチデート、アルキルイセチオネート、アルキルタウレート。

これらの化合物はすべてそのアルキル基は炭素数が12～18の直鎖である。

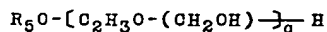
オレイン酸、リシノオレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、コブラ油酸、水添コブラ油酸、下記の式：



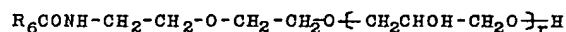
63



(式中、 $\text{R}_4$ は好ましくは炭素数が7～21の脂肪族、脂環、またはアリール脂肪族基、およびこれらの混合物を示し、脂肪族鎖はエーテル、チオエーテル、またヒドロキシメチレン基を有することができ、 $p$ は1～10を含む統計的平均値を示す)の化合物(フランス特許第2,091,516号に記載)、下記の式：



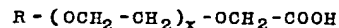
(式中、 $\text{R}_5$ はアルキル、アルケニル、またはアルキルアリール基を示し、 $q$ は1～10を含む統計平均値である)の化合物(フランス特許第1,477,048号に記載)、下記の式：



(式中、 $\text{R}_6$ は場合により1つ、または複数箇のヒドロキシル基を有することができ、炭素数が8～30の飽和、または不飽和線状、または分岐脂肪族基、またはこの基の混合物で、天然、また

(式中、置換基  $\text{Alk}$  は炭素数が12～18の直鎖に対応するもので、 $n$ は5～15の整数である)のポリグリコール・エーテルのカルボン酸の如き脂肪酸。

陰イオン界面活性剤のうちで特に好ましいものはラウリル硫酸ナトリウム、アンモニウム、またはトリエタノールアミン、酸化エチレンが2.2モルのラウリルエーテル硫酸ナトリウム・オキシエチレン、ラウロイルクラチン酸のトリエタノールアミン塩、コブラ酸と蛋白質加水分解物との縮合生成物のトリエタノールアミン塩、下記の式：



(式中、 $\text{R}$ は通常  $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{14}$  のアルキル基、 $x$ は6～10である)の生成物である。

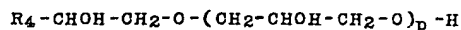
場合により前記陰イオン界面活性剤と混合して用いることができる非イオン界面活性剤のうちで、モノアルコール、アルファアジオール、アルキルフェノール、アミド、またはジグリコアミドとグリシドールとの縮合生成物、例えば下記の式：

64

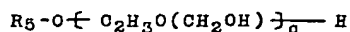
は合成したものを示し、 $r$ は1～5の整数、または小数を表わし、平均縮合度を示す)の化合物(フランス特許出願第2,328,763号に記載)を挙げることができる。

この分類に入るこのほかの化合物はアルコール、アルキルフェノール、炭素数が8～18の線状脂肪族を有するポリエトキシル、またはポリグリセロール脂肪酸である。同じく、酸化エチレンと酸化プロピレンのコポリマー、酸化エチレンと酸化プロピレンと脂肪アルコールとの縮合物、ポリエトキシル脂肪アミド、脂肪酸とグリコールのエステル、脂肪酸とソルビトールのエステル、脂肪酸とサツカローズのエステルを挙げることができる。

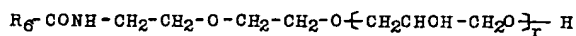
非イオン性界面活性剤のなかで特に好ましいものは下記の式：



(式中、 $\text{R}_4$ は炭素数が9～12のアルキル基混合物を示し、 $p$ は3.5の統計値である)、



(式中、 $R_5$  は  $C_{12}H_{25}$ 、 $q$  は 4 ~ 5 の統計値である)、



(式中、 $R_6$  はラウリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、コプラ酸から誘導した基の混合物を示し、 $r$  は 3 ~ 4 の統計値を示す) に対応する。

好ましいポリエトキシ、またはポリグリセロール脂肪アルコールは酸化エチレン 10 モルを有するオキシエチレンオレイルアルコール、酸化エチレン 12 モルを有するオキシエチレンラウリアルアルコール、酸化エチレン 9 モルを有するオキシエチレンノニルフェノール、グリセロール 4 モルを有するポリグリセロールオレイルアルコール、酸化エチレン 20 モルを有するモノラウリン酸ポリオキシエチレンソルピタンである。

単独、または混合して用いられる陽イオン性界面活性剤では、特に酢酸アルキルアミンの如き脂肪アミン塩、塩化、または臭化アルキルジメチルベンジルアンモニウム、アルキルトリメチルアン

67

は通常 3 ~ 10 である。

もう一の好ましい実施態様は主に洗髪の前、または後で用いるリンス液である。これらのリンス液は水溶液、アルコール水溶液、エマルジョン、凝厚液、またはゲルである。

これらの組成物がエマルジョン状のときは、非イオン性、または陰イオン性とすることができる。非イオン性エマルジョンは主として油、および／もしくは脂肪アルコール、ポリエトキシ・アルコール、例えばポリエトキシステアリル、またはセチルステアリル・アルコールの混合物である。これらの組成物に前記の如き陽イオン性界面活性剤を添加できる。

陰イオン性エマルジョンは主としてセツケンを用いる。

これらの組成物が増粘液、またはゲルの形のときは、溶媒の存在下、または不存在下増粘剤を含有する。利用できる増粘剤はアルギン酸ナトリウム、またはアラビヤゴム、またはセルローズ誘導体、例えばメチル・セルローズ、ヒドロキシメチ

69

モニウム、アルキルジメチルヒドロキシエチルアンモニウム、ジメチルジステアリルアンモニウム、およびメト硫酸アルキルアミノエチルトリメチルアンモニウムの如き第 4 級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、イミダザリン誘導体を挙げることができる。これらの化合物中のアルキル基は好ましくは炭素数が 1 ~ 22 である。同様に陽イオン性の化合物、例えば酸化アルキルジメチルアミン、または酸化アルキルアミノエチルジメチルアミンの如き酸化アミンも挙げることができる。

用いることができる両性界面活性剤では、特にアルキルアミノモノ、およびジプロピオナート、ペタイン、例えば、 $N$ -アルキルペタイン、 $N$ -アルキルスルホペタイン、 $N$ -アルキルアミノペタイン、シクロイミジニウム、例えばアルキルイミダザリン、アスパラギン誘導体を挙げることができる。これらの界面活性剤中のアルキル基は好ましくは炭素数が 1 ~ 22 の基である。

これらの洗髪剤中では界面活性剤の濃度は通常 3 ~ 50 重量%、好ましくは 3 ~ 20 重量%、pH

68

ル・セルローズ、ヒドロキシエチル・セルローズ、ヒドロキシプロピル・セルローズ、ヒドロキシプロピルメチル・セルローズである。同様にポリエチレングリコールとポリエチレングリコールのステアリン酸、またはジステアリン酸エステルとの混合物、またはリン酸エステルとアミドの混合物で液の増粘化を得ることができる。増粘剤の濃度は 0.5 ~ 30 重量%、好ましくは 0.5 ~ 15 重量%の範囲である。リンス液の pH は本質的には 3 ~ 9 の範囲である。

本発明の組成物が結髪液、整形液、またはセット・ローションの形のときは、これらの液は一般には水溶液、アルコール液、またはアルコール水溶液に前記組合せ成分と、場合により非イオン性ポリマーと消泡剤を含有する。

本発明の組成物がケラチン繊維用染色組成物のときは、一種、または複数種の両性ポリマーと、1 種、または複数種の陽イオン性ポリマーのはかに、少なくとも 1 種の酸化染料の先駆物質、および／もしくは直接染料、必要あればクリーム、ゲル、

または前記の各種溶液の型にすることができる各種補助剤を含有する。

同様に、これらの組成物は酸化防止剤、金属イオン封鎖剤、またはこの種の組成物に通常用いられるその他の補助剤を含有できる。

酸化染料の先駆物質はジアミノベンゼン、またはジアミノピリジン、アミノフェノール、またはフェノール型の芳香族化合物である。これらの先駆物質では、ジアミノベンゼン、ジアミノピリジン、アミノフェノール、ジフェニルアミンから選ばれるパラ型染料先駆物質とホルト型染料先駆物質とは、メタジアミノベンゼン、メタジアミノピリジン、メタアミノフェノール、メタジフェノール、フェノール類、ナフトール類が選ばれたメタ誘導体であるカップリング剤と区別される。

直接染料ではアントラキノンアゾ染料、ベンゼン系トトロ誘導体、インダミン、インドフェノール、インドアニリンを挙げることができる。

これらの染色組成物のpHは通常7〜11であり、アンモニア、水酸化アルカリ、炭酸アルカリまた

はアンモニウム、アルキルアミン、アルカノールアミン、またはこれらの混合物の如きアルカリ化剤を加えて所望の値に調整することができる。

本発明による組合せは毛髪のカール用、またはカールとり用組成物として実施される。この組成物は1種、または複数種の両性ポリマーと、1種、または複数種の陽イオン性ポリマーのはかに1種、または複数種の還元剤、場合によりこの種の組成物で通常用いられるその他の補助剤を含有するもので、中和性組成物と一緒に用いられる。

還元剤は亜硫酸塩、メルカプタン、特にチオグリコレート、またはチオアセテート、またはこれらの混合物から選ばれる。

中和性組成物は過酸化水素、臭酸アルカリ、または過ホウ酸アルカリから選ばれた酸化剤を含有する。

前記の組成物は同様にエアロゾルに加圧することができる。噴射ガスとして炭酸ガス、窒素、亜酸化窒素、揮発性炭化水素、例えばブタン、イソブタン、プロパン、または好ましくは塩化、また

71

は非炭化水素を用いることができる。

本発明の組成物は化粧品に通常用いられるこのほかの成分、例えば香料、組成物自体を着色する機能がある着色剤、保存剤、電解質、金属イオン封鎖剤、増粘剤、緩和剤、相乗効果剤、気泡安定剤、紫外線遮断剤、解凍剤を目的とする用途に応じてすべて含有することができる。

本発明にもとづくケラチン繊維の処理方法は前記の両性ポリマーと陽イオン性ポリマーを含有する組成物を直接毛髪に適用し、前述の諸組成物を用いて特に洗髪、パーマメント髪の染色、また毛髪のコンディショニングを行うことが成る。

本発明による組合せは同様にはじめに例えば陽イオン性ポリマーを含有する組成物をプレーションとして用い、次いで両性ポリマーを含有する組成物を例えば洗髪剤、染色剤として用いて毛髪上にその場合で形成させてもよい。

本発明の別の態様では、はじめに陽イオン性ポリマーを含有する洗髪剤を用い、次いで両性ポリマーを含有する組成物をローションとして用いる

72

ことができる。

陽イオン性ポリマーを含有するパーマメント、カールとり、染色、または脱色組成物、次いで両性ポリマーを含有する組成物を連続的に用いて行うこともできる。両性ポリマーは洗髪剤、酸化液、単なるローションとなる組成物中に存在する。

同様にはじめに陽イオン性ポリマーを含有する第1洗髪剤、次いで両性ポリマーを含有する第2洗髪剤を連続的に用いて行うことができ、この2回にわたって用いられる組成物のpHは異なつていて、この両性ポリマー含有組成物を用いるときに本発明の組合せが毛髪上でよく付着できる条件にあるよう調整することができる。

本発明は同様に毛髪のカール、またはカールとり方法に関するもので、はじめに陽イオン性ポリマーと両性ポリマーの組合せを含有する還元性組成物を用い、次いで中和性組成物を用いることから成る。

一態様によれば、はじめに1種、または複数種の陽イオン性ポリマーを含有する還元性組成物を

用い、次いで1種、または複数種の両性ポリマーを含有する中和性組成物を用いることができる。

本発明は同様に両性ポリマーの固定を同一組成物中に存在するか、またはあらかじめケラチン繊維上に適用した陽イオン性ポリマーと組合せて行うことを特徴とするケラチン繊維上に両性ポリマーを固定化する方法として定義することもできる。

下記の実施例は本発明を説明するためのものであつて限定するためのものではない。

下記の実施例中では数量は有効成分の重量で表示してある。

#### 実施例 1

下記の組成物を作る。

両性ポリマー (AZAM-1)	0.8 g
陽イオン性ポリマー (ONAMERM)	0.4 g
マエイボン (Maypon) 4CT	8 g
界面活性剤 (AES)	1 g
塩化ナトリウム	3 g
水酸化ナトリウム	pH 8.7 とする量
水	100 g とする量

75

り、結髪の持続性はよい。

上記の実施例と同一の条件で第2表の実施例10～20の組成物を用いたところ同様の結果が得られる。

リンスを行<sup>わ</sup>ずにセット・ローションの形で実施例17、18、20の組成物を用いると、結髪の持続性がよく、毛髪は触感が柔かいことが判つた。

77

この組成物は洗髪剤として用いる。

よごれて湿つた髪を浸漬すると、こまかな泡を生ずる。リンス後、湿つた髪はよく梳ける。

乾いた髪は力があり、特にふくらみと硬に特徴がある。

本発明の洗髪剤の別の実施例2～8を第1表に示す。実施例と同様に湿つた髪は梳り性がよく、乾いた髪は力があり、またふくらみもあり、腰がすぐれている。

#### 実施例 9

下記の組成物を作る。

両性ポリマー (PAM-3)	0.4 g
陽イオン性ポリマー (PAA-R)	0.5 g
非イオン界面活性剤 (TA-1)	0.5 g
塩 酸	pH 8 とする量
水	100 g とする量

この組成物は毛髪のリンスに用いる。

この組成物を洗つて水気をとつた髪に用いる。数分そのままにして、リンスする。湿つた髪は容易に梳けることができ、乾いた髪はふくらみがあ

76

第 1 表 洗 委 剤

実施例	ポ リ マ ー				界 面 活 性 剤		溶 媒 お よ び / も し く は 補 助 剤		酸 性 化 剤、ま た は アルカリ化剤	
	両 性	%	陽イオン性	%		%		%	pH	
2	AZAM-2	0.7	PAQ-3	0.6	TA.2 Lipoproteol LCO	8 7	塩化ナトリウム	1	8	塩 酸
3	PAM-1	0.7	Kytex H	0.5	Miranol C.2M. TA.2	5 10			4	塩 酸
4	Amphomer	0.3	PAQ-1	0.4	TA.2	12	塩化ナトリウム	5	5.6	塩 酸
5	Amphomer	0.4	Gavquat 755	0.2	TA.1	12			6.3	塩 酸
6	Amphomer	0.4	PAA-1	0.5	ALE12 Miranol C2M	5 7	塩化ナトリウム	5	6	塩 酸
7	Amphomer	0.3	PAQ-2	0.5	Sandopan DTC-AC Miranol C.2M	8 4	塩化ナトリウム	4	8.5	ソーダ
8	Amphomer	0.2	Cartaretine F.4	0.7	ラウリル硫酸 トリエタノールアミン	25	コプラ・ジエタノール アミド	2	8	乳 酸

78

第 2 表 リ ン ス 液

実施例	ポ リ マ ー				界 面 活 性 剤		溶 媒 お よ び / も し く は 補 助 剤		酸 性 化 剤、ま た は アルカリ化剤	
	両 性	%	陽イオン性	%		%		%	%	
10	Amphomer	0.7	Onamer M	0.5			セチルステアリルアルコール Polawax GP200 Cellosize QP 4400H Ammonyx 27	2 3 0.5 1.5	5.7	乳 酸
11	Amphomer	0.75	PAA-1	0.6			Lexein X.250	0.5	8.8	塩 酸
12	PAM-2	0.6	PAQ-3	0.8			セチルステアリルアルコール Polawax GP200 Cellosize QP 4400H Lexein X.250 Ammonyx 27	2 3 0.7 0.8 2	5	塩 酸
13	PAM-2	2	Onamer M	0.9					7	乳 酸
14	PAM-2	0.9	JR400	0.7					4	塩 酸
15	AZAM-1	1.5	Gavquat755	2					3.5	塩 酸
16	AZAM-1	0.1	PAQ-2	0.05			Lexein X.250	0.1	3.5	塩 酸
17	AM	0.8	PAQ-3	0.46			Lexein X.250	1.6	5	塩 酸
18	AM	1.5	PAA-1	0.62			Lexein S.620	1.1	8.6	塩 酸
19	CHIT	3	PAQ-3	5	ACS 150E	3	セチルアルコール Ammonyx 27	6 2	7.3	塩 酸
20	CHIT	0.06	JR400	0.15					3.2	塩 酸

79

-141-

## 2 回処理の実施例

## 実施例 2 1

最初に下記の組成の水性ローションを用いる。

カルタレチン(Cartaretine)F4	0.6 g
セロサイズ(Cellosize)QP4400H	0.5 g
水	100 g とする量
pH = 7 (HClを用いる)	

数分間そのままにしてから、下記の組成の水性ローションを用いる。

アンホマー (AMPHOMER)	1.2 g
セロサイズ(Cellosize)QP4400H	0.4 g
水	100 g とする量
pH = 8.1 (HClを用いる)	

## 実施例 2 2

最初に下記の組成の洗髪剤を用いる。

マーカット(MERQUAT)100	0.5 g
界面活性剤(TA-1)	9 g
水	100 g とする量
pH = 8.6 (HClを用いる)	

次いで下記組成の水性ローションを用いる。

80

アンモニヤ(22°Be)	10 ml
水	100 g とする量
クリーム状ゲルが得られ強い栗色の髪に用いる。	
30~45分そのままにしたあとで、リンスする。	
髪は強いブロンドになる。	

## 実施例 2 4

下記の組成物 A を作る。

PAM - 2	1.0 g
中性硫酸オルトオキシキノレイン	0.05 g
過酸化水素	20 容とする量
塩酸	pH 2 とする量
水	100 g とする量

使用前にこの組成物を下記の組成物 B 2 と混合する。

酸化エチレン4モルのポリオキシ	
エチレン・ノニルフエノール	19.0 g
酸化エチレン9モルのポリオキシ	
エチレン・ノニルフエノール	17.0 g
PQA 4	2.0 g
エチル・アルコール	3.5 g

82

ポリマー (PAM-2)	0.3 g
セロサイズ(Cellosize)QP4400H	0.4 g
水	100 g とする量
pH = 7 (HClを用いる)	

## 実施例 2 3

下記の組成物 A を作る。

PAM-2	1.0 g
中性硫酸オルトオキシキノレイン	0.05 g
過酸化水素 (70%)	20 容とする量
塩酸	pH 2 とする量
水	100 g とする量
使用前にこの組成物 40 g を下記の組成物 B 1	

40 g と混合する。

酸化エチレン4モルのノニル・フェノール	19.0 g
酸化エチレン9モルのノニル・フェノール	17.0 g
ヤレジエタノールアミド	14.0 g
プロピレン・グリコール	10.0 g
エチル・アルコール	3.5 g
PAQ 4	2.0 g
エチレン・ジアミノ四酢酸	1.0 g

81

プロピレン・グリコール	10.0 g
アンモニヤ(22°Be)	10 ml
ヤレジエタノールアミド	14.0 g
レゾルシン	0.40 g
m-アミノフェノール	0.15 g
p-アミノフェノール	0.087 g
ニトロ p-フェニレンジアミン	0.100 g
エチレンジアミン四酢酸	3.00 g
重亜硫酸ナトリウム(D=1.32)	1.20 g
水	100 g とする量
鉢の中でこの組成物 50 g を同量の組成物 A と	
混合、得られたゲルを毛髪にブラシで適用する。	
30分間そのままにしてからリンスする。毛髪は	
容易に梳くことができ、感触は絹のようである。	
ついで、セットして乾燥する。	

毛髪は光沢があり、力があり、強く、嵩があり、感触は絹状で、容易に梳くことができる。褐色を基調に栗色がうつている。

## 実施例 2 5

下記の組成物をつくる。

-142-

83

## イ) 還元性組成物

チオグリコール酸	6.0g
アンモニヤ	pH9.5とする量
金属イオン封鎖剤	0.2g
マーカット (Merquat)100	2.0g
香料	0.5g
水	100mlとする量

## ロ) 固定化液

臭化カリウム	9.5g
アンホマー (Amphomer)	1.0g
酒石酸	pH6.5とする量
香料	
染料	
水	100gとする量

感受性をもたせた毛髪上に還元液は極めて容易に適用でき、毛髪中に深く浸透する。

リンスして、固定化液を適用したあと、カールは極めて規則的であることが判つた。乾燥後の結髪の持続性は特に良好である。

## 実施例 26

84

極めて規則的であることが判つた。

乾燥後の結髪の持続性は特に良好である。

前記の実施例で用いた商品名、および略字は次の製品を示すものである。

- PAM-1 : PAA - 1 ポリマーとプロパン・スルホンとを50gずつの割合で反応させて得たポリマー。
- PAA-1 : アジピン酸とジエチレントリアミンを等モル重縮合させ、エピクロルヒドリンでポリアミノアミドのアミン基100当り架橋剤11モルの割合で架橋して得たポリアミノアミド。
- PAM-2 : ポリマー PAA - 1 をクロル酢酸ソーダでアルキル化して得たポリマー。
- AZAM-1 : ソーダの存在下エピクロルヒドリンとピペラジンを重縮合させ、ベタイン化して得たポリマー。
- AZAM-2 : エピクロルヒドリンと(ピペラジン+ナトリウム・グリコレート)混合物の60 : 40のモル比混合重縮合物

下記の組成物をつくる。

## イ) 還元組成物

亜硫酸アンモニウム	4.0g
重亜硫酸アンモニウム	3.3g
モノエタノール・アミン	3.9g
オナマー (Onamer)M	2.0g
酸化エチレン9モルのポリオキシ	
エチレン・ノニルフエノール	0.5g
香料	0.5g
水	100mlとする量

## ロ) 固定化液

臭化カリウム	9.5g
PAM - 2	1.0g
酒石酸	pH6.5とする量
香料	
染料	
水	100gとする量

感受性をもたせた毛髪上に還元液は極めて容易に適用され、毛髪中に深く浸透する。

リンスし、固定化液を適用したあと、カールは

85

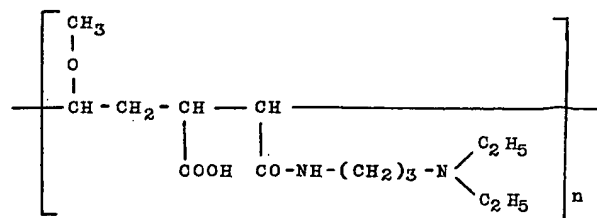
両性ポリマー部 :  $-A-CH_2-CHOH-CH_2-$

(Aは  $-N\langle \bigcirc \rangle N-$ 、または  $-N-$  を示す)。

$$\begin{array}{c} | \\ CH_2 \\ | \\ COONa \end{array}$$

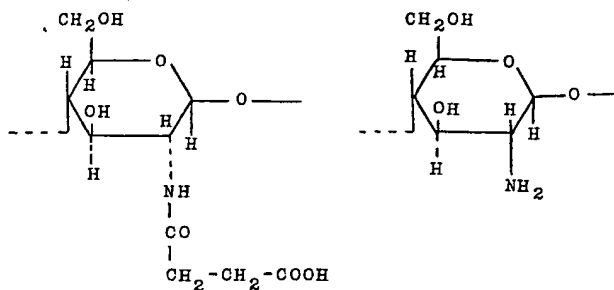
AMPHOMER : ナショナル・スターチ社 (National Starch) から Amphomer として市販されているオクチルアクリルアミド / アクリレート / プチルアミノエチルメタクリレートのコポリマー。

AM : 下記の式のポリマー :

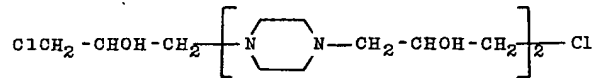


PAM-3 : ポリマー PAA - 1 をプロパン・スルホンでアルキル化して得たポリマー。

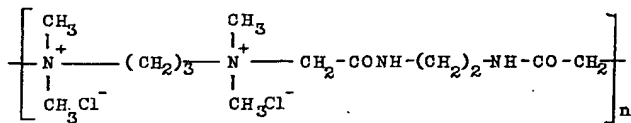
CHIT : 約50 : 50の割合で下記の部分を有するポリマー :



PAA-R : アジピン酸とジエチレン・トリアミンとの等モル量重縮合物で、下記の式の統計的オリゴマー架橋剤で架橋したポリアミノアミド。



PAQ-1 : 下記の式のポリマー :



PAQ-2 : 下記の式のポリマー :

88

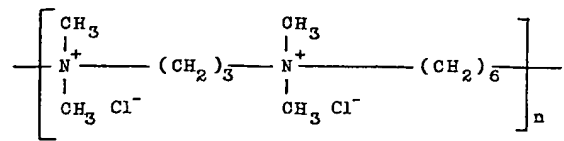
アミノヒドロキシプロピル・ジエチレン・トリアミン・コポリマー。

ONAMER M : オニツクス・ケミカル・カンパニー (Onyx Chemical Co.) から市販されているポリ(塩化ジメチルプテニルアンモニウム)  $\alpha$ - $\omega$  (塩化トリエタノールアンモニウム)。

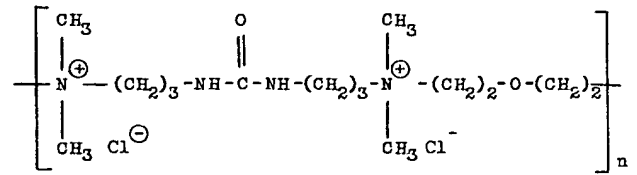
JR400 : ユニオン・カーバイド社 (Union Carbide) から市販されているトリメチルアミンで第4級したヒドロキシエチルセルローズとエピクロルヒドリンのポリマー。

MERQUAT 100 : メルク社 (Merck) から市販されている分子量が100,000以下の塩化ジメチルジアルキルアンモニウム・ホモポリマー。

MAYPON 4CT : ステパン社 (Stepan) から市販されているコプラ酸と動物性蛋白質加水分解物との縮合生成物のトリエタノールアミン塩。



PAQ-3 : 下記の式のポリマー :



(式中、nは約6である)。

KYTEX H : ハーキュリーズ社 (Hercules) から市販されている部分的に脱アセチル化したキチン。

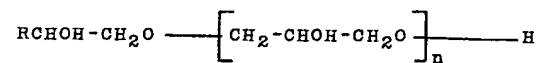
GAFQUAT 755 : ジエネラル・アニリン社 (General Anilin) から市販されている分子量が1,000,000の第4級ポリビニルピロリドン・コポリマー。

CARTARETINE F.4 : サンドス社 (Sandoz) から市販されているアジピン酸/ジメチル

89

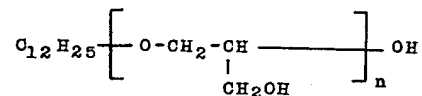
AES : 酸化エチレン2.2モルを有するアルキル ( $C_{12} \sim C_{14}$ ) エーテル硫酸オキシエチレン・ナトリウム。

TA-1 : 下記の式の非イオン界面活性剤 :



[式中、R = アルキル  $C_9 \sim C_{12}$ , n = 3.5 (統計的平均値)]

TA-2 : 下記の式の非イオン界面活性剤 :



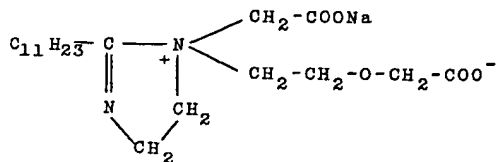
[式中、n = 4.2 (統計的平均値)]

ALE12 : 酸化エチレン12モルのポリエトキシラウリル・アルコール。

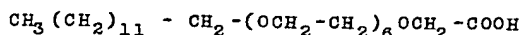
LIPOPROTEOL LCO : ローン・プーラン社 (Rhône Poulenc) から市販されているナトリウムと、トリエタノール・アミンと、コラーゲンの完全加水分解で得られるアミノ酸とラウリン酸との化合で得ら

れたリポアミノ酸との混合塩。

MIRANOL C.2M: ミノラノール社 (Miranol) から市販されているやし油のシクロイミダゾリン誘導体:



SANDOPAN DTC.AC: サンドス社 (Sandoz) から市販されている下記の式のトリデセト-7カルボン酸:



POLAWAX GP200: クローダ社 (Croda) から市販されている脂肪アルコールとオキシエチレン製品の混合物。

CELLOSIZ QP 4400H: プルックフィールド (Brookfield) モジュール4で2%水溶液中の粘度が4.400センチポイ

92

## 第1頁の続き

⑦発明者 ダニエル・カウウエ  
フランス国クロスヌ・アレ・ド  
ウ・プチ・ボワ1

ズ(25℃)のヒドロキシエチルセルローズ。

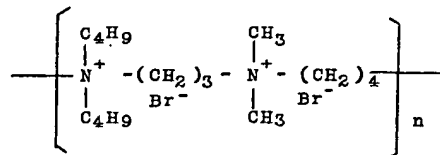
AMMONYX 27: フランコニツク社 (Franconyx) から市販されている塩化モノアルキルトリメチルアンモニウム (アルキル=脂肪基)

LEXEIN X.250: ウイルソン社 (Wilson) から市販されているコラーゲン誘導蛋白質加水分解物。

LHXEIN 8620: イノレックス社 (Inolex) から市販されている分子量が700~800のコラーゲン蛋白質とやし脂肪酸との縮合物のカリウム塩。

ACS 150E: 酸化エチレン15モルのオキシエチレンセチルスチアール・アルコール。

PQA-4: 下記の式のポリマー:



93

## 手続補正書 (自発)

昭和56年 / 月 / 日

特許庁長官殿

### 1. 事件の表示

昭和55年特許願第167341号

### 2. 発明の名称

両性ポリマー-陽イオン性ポリマー系  
ケラチン繊維処理用組成物

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所  
氏 名  
(名 称) ロ レ ア ル

### 4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビルディング331  
電 話 (211) 3 6 5 1 (代表)  
氏 名 (6669) 浅 村 皓



### 5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

### 6. 補正により増加する発明の数

### 7. 補正の対象

明 細 書

### 8. 補正の内容

別紙のとおり

明細書の浄書 (内容に変更なし)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**